

51

Int. Cl.:

C 07 c, 31/18

20

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 12 o, 5/03

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 1952 738

Aktenzeichen: P 19 52 738.0

Anmeldetag: 20. Oktober 1969

Offenlegungstag: 9. Juli 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum:

17. Dezember 1968

33

Land:

Amt für Erfindungs- und Patentwesen, Ost-Berlin

31

Aktenzeichen:

WP 136755

64

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Trimethylolpropan

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

VEB Leuna-Werke Walter Ulbricht, X 4220 Leuna

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt:

Eilhauer, Dr. Hans-Dieter, X 7000 Leipzig;  
Reckling, Gerhard, X 4201 Spergau

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1952738

BEST AVAILABLE COPY

6.70 009 828/1876

4/100

ORIGINAL INSPECTED

ORIGINAL GAB

1952738

L.P. 791

# Verfahren zur Herstellung von Trimethylolpropan

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Trimethylolpropan durch Umsetzen von n-Butyraldehyd mit wäßriger Formaldehydlösung in Gegenwart eines alkalischen Kondensationsmittels.

Es ist bekannt, daß die Einwirkung einer wäßrig-alkalischen Formaldehydlösung auf n-Butyraldehyd zu dem Polyalkohol Trimethylolpropan führt. Der Reaktionsablauf vollzieht sich in mehreren Teilschritten, wobei nach einer zweifachen Aldol-Kondensation zum Dimethylol-butyr-aldehyd sich dieser in einer gekreuzten Cannizzaro-Reaktion mit molaren Mengen an Formaldehydlösung und Alkali zu Trimethylolpropan und Alkaliformiat umsetzt.

Als geeignete alkalische Kondensationsmittel wurden bisher Calciumhydroxid, Calciumoxid, Bariumhydroxid, Natronlauge und Kalilauge (BRD-AS 1 154 080) sowie Soda, Kaliumcarbonat, Tetramethylammonhydroxid oder Puffergemische (BRD-AS 1 153 739) genannt. Während der Reaktion entstehen hieraus in molaren Mengen die entsprechenden Alkali- oder Erdalkaliformiate, die vor der Reindestillation des Trimethylolpropan vollständig entfernt werden müssen. Verbleibende Verunreinigungen dieser Art führen zu einer katalytisch begünstigten Zersetzung und somit zu einer erheblichen Ausbeuteverminderung des Trimethylolpropan.

009828/1878

Es sind deshalb zahlreiche Verfahren bekannt geworden, die die Abtrennung des Alkali- oder Erdalkaliformiates aus dem Reaktionsgemisch beinhalten.

So wurde vorgeschlagen, die alkalische Reaktionslösung anzusäuern, sie bis zur wasserfreien Schmelze einzudampfen und die sich aus der Schmelze abscheidenden Salze abzuzentrifugieren (BRD-AS 1 056 595). Nach einem anderen Verfahren treibt man den Polyalkohol in einem Dünnschichtverdampfer mit überhitztem Wasserdampf als Kopfprodukt über und trägt das Formiat als festes Bodenprodukt aus (BRD-AS 1 052 383). Als weitere Möglichkeit sei schließlich die Extraktion des Trimethylolpropan aus der aufkonzentrierten Reaktionslösung genannt (US-Pat. 3 183 274).

Die genannten Verfahren zeigen die technologischen Schwierigkeiten, die sich bei der notwendigen Entfernung der festen Alkali- oder Erdalkaliformiate ergeben.

Der Zweck der Erfindung ist es, die technologischen Schwierigkeiten, die sich bei der Entfernung der als Nebenprodukte entstehenden Formiate ergeben, zu beseitigen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das bekannte Herstellungsverfahren für Trimethylolpropan so zu gestalten, daß eine Entfernung der bei der Reaktion entstehenden Formiate ohne großen apparativen Aufwand erfolgen kann.

Es wurde gefunden, daß sich die Abtrennung der gebildeten Formiate und der Ameisensäure wesentlich vereinfachen läßt, wenn man als alkalische Kondensationsmittel keine Alkali- oder Erdalkalihydroxide, sondern niedere tertiäre organische

009828/1878

BRD-AS 1 056 595

BAD ORIGINAL

-3-

BEST AVAILABLE COPY

Amine einsetzt.

Als besonders geeignet erweisen sich dabei Trimethylamin, Triäthylamin und/oder gemischte tertiäre organische Amine mit niederen Alkylgruppen.

Die bei der Reaktion entstehenden Gemische aus Alkylammoniumformiat und Ameisensäure können auf Grund ihrer günstigen Siedepunkte leicht destillativ entfernt werden. Zum Beispiel siedet das Gemisch aus Triäthylammoniumformiat und Ameisensäure der Zusammensetzung  $5 \text{ C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot 6 \text{ OH}_2\text{O}_2$  unter Normaldruck bei 190 bis 192 °C bzw. bei 10 mm Hg bei 80 °C, so daß gegenüber dem Siedepunkt des Trimethylolpropan eine Differenz von 80 bis 100 °C gegeben ist. Eine destillative Trennung der Alkylammoniumformiate und des Trimethylolpropan ist deshalb ohne großen apparativen Aufwand möglich.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gewonnene Trimethylolpropan ist frei von anorganischen Verunreinigungen, was besonders für seinen Einsatz in der Lackindustrie von ausschlaggebender Bedeutung ist.

Das angefallene Alkylammoniumformiat kann als solches einem geeigneten Verwendungszweck zugeführt werden. Ebenso ist es möglich, in einer getrennten Stufe durch Zusatz beispielsweise einer wässrigen Calciumhydroxidlösung das Alkylammoniumformiat in Calciumformiat zu überführen und das freiwerdende tertiäre organische Amin in den Kreislauf zurückzuführen.

Das erfindungsgemäße Verfahren soll nachstehend an 2 Ausführungsbeispielen erläutert werden.

009828/1876

JANUARY 1953

BAD ORIGINAL

## Beispiel 1:

In eine Rührkesselkaskade, bestehend aus einem Mischgefäß mit intensiver Rührung, einem Zellarreaktor und einem Nachreaktionsgefäß, wurden innerhalb von 3 Stunden 17,4 kg einer 14%igen Formaldehydlösung, 4,2 kg einer 27%igen wässrigen Trimethylaminlösung und 0,94 kg n-Butyraldehyd eingetragen. Die Reaktionspartner waren auf +10 °C vorgekühlt, die Temperatur im Zellarreaktor sowie im Nachreaktionsgefäß wurde auf 50 °C gehalten. Die Gesamtverweilzeit betrug 90 Minuten. Aus der anfallenden Reaktionslösung wurde zunächst in bekannter Weise überschüssiger Formaldehyd durch Destillation der wässrigen Lösung bei 150 °C und einem Druck von 4-5 at entfernt, wobei gleichzeitig überschüssiges Trimethylamin mit überdestillierte. Der Formaldehydfreie Rückstand wurde einer Vakuumdestillation unterzogen. Nach Abdestillieren des Trimethylammoniumformiat-Ameisensäure-Gemisches destillieren bei 160 bis 170 °C und einem Druck von 5 Torr 1,35 kg Trimethylolpropan mit einer OH-Zahl von 1244 und einem Schmelzpunkt von 56 °C. Die Ausbeute betrug somit 77 % der Theorie.

## Beispiel 2:

In eine Rührkesselkaskade, bestehend aus einem Mischgefäß mit intensiver Rührung, einem Zellarreaktor und einem Nachreaktionsgefäß, wurden innerhalb von 3 Stunden 17,4 kg einer 14%igen Formaldehydlösung, 5,13 kg Triäthylamin und 0,94 kg n-Butyraldehyd eingetragen. Die Reaktionspartner waren auf +13,5 °C vorgekühlt, die Temperatur im Zellarreaktor

009828/1876

JANISRO 042

BAD ORIGINAL

BEST AVAILABLE COPY

10.03.70

sowie im Nachreaktionsgefäß wurde auf 50 °C gehalten. Die Gesamtverweilzeit betrug 82 Minuten. Aus der angefallenen Reaktionslösung wurde zunächst in bekannter Weise überschüssiger Formaldehyd durch Destillation der wässrigen Lösung bei 150 °C und einem Druck von 4 bis 5 at entfernt, wobei gleichzeitig überschüssiges Triäthylamin mit überdestillierte. Der formaldehydfreie Rückstand wurde einer Vakuumdestillation unterzogen. Nach Abdestillieren des Triäthylammoniumformiat-Ameisensäure-Gemisches destillierten bei 160 bis 170 °C und einem Druck von 5 Torr 1,51 kg Trimethylolpropan mit einer OH-Zahl von 1245 und einem Schmelzpunkt von 56 °C<sup>über</sup>. Die Ausbeute betrug somit 86 % der Theorie.

BEST AVAILABLE COPY

-6-

009828/1876

BAD ORIGINAL

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Trimethylolpropan durch Umsetzen von n-Butyraldehyd mit wäBriger Formaldehyd-lösung in Gegenwart eines alkalischen Kondensationsmittels, dadurch gekennzeichnet, daß als alkalisches Kondensationsmittel niedere tertiäre organische Amine verwendet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß tertiäre organische Amine mit niederen Alkylgruppen verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß Trimethylamin, Triäthylamin oder deren Gemische verwendet werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Reaktion gebildete Ameisensäure destillativ in Form eines Alkylammoniumformiates aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird.

BEST AVAILABLE COPY

009828/1876

BAD ORIGINAL

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**